

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑪ 公開特許公報(A)

昭61-127196

⑫ Int. Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 昭和61年(1986)6月14日

H 05 K 3/46
G 03 C 1/72
G 03 F 7/00

6679-5F
7267-2H
7124-2H

審査請求 未請求 発明の数 1 (全12頁)

⑭ 発明の名称 多層配線板の製造法

⑮ 特 願 昭59-248940

⑯ 出 願 昭59(1984)11月26日

⑰ 発 明 者 鶴 田 直 宏 富士市蛟島2番地の1 旭化成工業株式会社内
⑰ 発 明 者 横 田 完 一 富士市蛟島2番地の1 旭化成工業株式会社内
⑰ 発 明 者 愛 英 夫 富士市蛟島2番地の1 旭化成工業株式会社内
⑱ 出 願 人 旭化成工業株式会社 大阪市北区堂島浜1丁目2番6号
⑲ 代 理 人 弁理士 星 野 透

明 細 書

1. 発明の名称

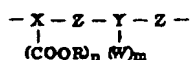
多層配線板の製造法

2. 特許請求の範囲

(1). 多層配線板の製造において、(イ)支持基板の表面に導電性パターンを形成する第一層形成工程、(ロ)第一層の表面にポジ型感光性重合体層を設け、該層上にフォトリソグラフィを介して光照射し、現像によりパイアホール用穴を形成し、該層を熱処理して高絶縁化する絶縁層形成工程、(ハ)さらに該層の表面に導体回路を形成し、パイアホール用穴を介して下層回路と電気的に接続する配線層形成工程を含むことを特徴とする多層配線板の製造法。

(2). 絶縁層形成工程において使用するポジ型感光性重合体層が、

(a) 一般式



[式中のXは(2+n)個の炭素環式基または炭素環式基、Yは(2+m)個の炭素環式基または

炭素環式基、Zは $-\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}-NH-$ 、 $-NH-\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}-NH-$

または $-\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}-NH-$

Rは炭素-炭素二重結合を有する基、Wは熱処理によりROHを脱離せしめるに際し、 $-COOR$ のカルボキシル基と反応して環を形成しうる基、nは1または2、mは0、1または2であり、かつCOORとZは互いにオルト位またはペリ位の関係にある。)で示される繰返し単位を有する重合体、

(b) 1分子当り1個のメルカプト基と1個以上のカルボキシル基またはスルホン酸基を有する化合物(メルカプト酸)および

(c) 光重合開始剤を含むことを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の多層配線板の製造法。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は多層配線板の製造方法に関し、特に高密度実装を要求されるコンピューター等のプリント回路基板やLSI実装用の回路モジュール等に使用される多層基板を高性能でかつ経済的に製造す

る方法に関する。

〔従来技術〕

従来、コンピュータや通信機器等に使用される回路基板には、ガラス繊維にエポキシ樹脂やポリイミド樹脂を含浸させ、その両面に銅箔を有する基板や、さらに配線密度を上げるために内層にも導体パターン層を有し、各層の導体パターンをスルーホールメツキで接続させた多層プリント回路基板があり、あるいはアルミナセラミツクやガラス等の無機絶縁基板の面上に印刷方式にて金属パターン層を形成した厚膜配線基板、さらには樹脂基材や無機絶縁基板の面上にメツキや蒸着等の方式にて金属パターン層を形成した、いわゆる薄膜配線基板が用いられている。

これらの方式の場合、導体パターン層の上下間の接続のために絶縁層をドリルまたはパンチングにより穴あけ加工を行ない、この穴内をメツキ法や導電性を有する材料で穴埋めする方法がとられてきたが、ドリル径やパンチングピシの微小化の限界から超高密度配線が困難となつている。

めに感光性ポリイミド前駆体を用いることが容易に考えられる。しかしながら、特開昭54-145794号、特開昭57-168942号公報等に記載された感光性ポリイミド前駆体を多層配線板の絶縁層として用いた場合、導電性材料として使用する銅表面でこれらの樹脂が紫外線を照射しなくとも全面で硬化してしまい、ビアホールを形成できない欠点があり、樹脂と銅が直接接触しないように銅表面にTiやCrの薄層を形成する前処理工程を必要としプロセスが非常に複雑となり実用化が難しい。

また、これらの公報開示の感光性ポリイミド前駆体はネガ型であり、紫外線照射部が光硬化する重合体である。ネガ型の場合、絶縁層となる大半の部分を光硬化しビアホール部の微小な部分を現像除去するため、超微細なビアホールを形成するには不都合であり、また光硬化した絶縁層部分も現像液で一部表面が除去され、約5〜10%の膜厚減少を生じる欠点があつた。

〔発明が解決しようとしている問題点〕

本発明は、上記の欠点を除き、極めて微小径の

近年、超大型コンピュータの高速演算化のために超高密度配線技術の要求が高く、絶縁層やビアホール(スルーホール)形成に、LSIで用いられるドライエツチングや湿式エツチング技術を応用して微細化を図っているが、プロセスが複雑なために製造コストが著しく高いものとなり、実用化が困難である。またフォトレジストを用いて絶縁層をエツチングするため、約45°のナーバ角をもつたビアホールしか形成できず、絶縁層の膜厚にビアホール径が依存する欠点を有し、例えば、膜厚20μmの絶縁層に対し小径を20μm確保するには、大径は60μmになり、高密度実装への阻害要因になつている。

この欠点を解決するために、フォトレジストをそのまま絶縁層として用いる試みがなされ、例えば、特開昭58-119695号公報に開示されている。しかしながら、開示された樹脂は耐熱性が低いためLSIを実装する際にかかる熱に耐えられず、信頼性を欠く欠点を有している。

さらに、フォトレジストの耐熱性を付与するた

ビアホールを精度よく形成し、また平坦性にも優れた多層配線板を効率よく形成することを可能にした高密度実装に適した配線板の製造方法を提供することを目的とする。

〔問題点を解決するための手段〕

すなわち本発明は、(1)支持基板の表面に導電性パターンを形成する第一層形成工程、(2)第一層の表面にポジ型感光性重合体層を設け、該層上にフォトリソマスクを介して光照射し、現像によりビアホール用穴を形成し、該層を熱処理して高絶縁化する絶縁層形成工程、(3)さらに該層の表面に導体回路を形成し、ビアホール用穴を介して下層回路と電気的に接続する配線層形成工程を含むことを特徴とする多層配線板の製造法に関するものである。

本発明の第一層形成工程とは、アルミナセラミツク板、ガラス板、樹脂あるいはホーローで絶縁処理されたアルミ、鉄などの金属板、ガラス布基材エポキシ基板、ガラス布基材ポリイミド基板、ポリイミドフィルム等から選ばれた支持基板の表

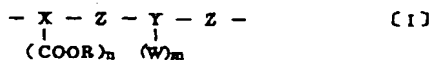
面に、メッキ法、蒸着法、スパッタ法、加圧接合
法、塗布法等で、銅および／またはクロム等の導
体パターンを形成する工程である。

導体形成の具体例を次に示す。下地基板を有機
溶剤、酸、アルカリ水溶液から選ばれた洗浄剤で
洗浄するか、あるいは O_3 、 CF_4 等を含むガスを用い
プラズマエッチングにて表面をクリーニングする。
その後、スパッタリング装置を用い、クロム、銅、
金、ニッケル、アルミ等から選ばれた金属をター
ゲットとして単層ないしは複層を下地基板の上に
沈着させる。スパッタリングを用いた場合、下地
基板と導体の接着力が優れたものとなる。また、
蒸着により下地基板に導体を形成することも可能
である。さらに、この導体層の上に電気メッキ等
により銅等の導体金属を沈着させ導体厚さを厚く
する方法も可能である。プロセス的に優れた方法
としては、下地基板に無電解メッキで銅層を形成
したのち、メッキレジストを用いパターンメッキ
法により導体パターンを形成する方法が挙げられ
る。

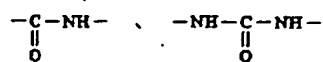
塗布機を用いて支持基板の上に塗布し、熱風乾燥
機やホットプレート等を用い溶剤を除去し塗膜を
形成させる。つづいてフォトリソグを使用しバイ
アホール部に紫外線を照射し硬化させる。次に、
所定の現像液、リンス液で露光部を現像除去しバイ
アホールを形成し、熱処理により耐熱性の優れた
絶縁層を形成する。

本発明で使用することができるボジ型感光性重
合体として、例えば

(a) 一般式



[式中のXは $(2+n)$ 個の炭素環式基または複
素環式基、Yは $(2+m)$ 個の炭素環式基または
複素環式基、Zは



または ---O---C---NH--- 、Rは炭素-炭素二重結合を有
する基、Wは熱処理によりROHを脱離せしめるに
服し、 ---COOR のカルボニル基と反応して環を形成

さらに、コスト的に有利な方法としては、銅箔
等の金属箔をラミネートし化学エッチングにより
パターンを形成する方法やスクリーン印刷で導電
性材料を印刷しパターンを形成する方法が挙げら
れる。また、この第一層形成工程において、導体
だけでなく通常厚膜インキと称せられているベー
ストにより、抵抗体パターンやコンデンサーパタ
ーンを形成し、第一層に機能回路を形成すること
も可能である。

本発明の絶縁層形成工程とは、ボジ型感光性重
合体を絶縁層として用い、微細ビアホールを形
成する工程で、さらに詳しく述べると次の工程を
含むものである。すなわち、現像液に溶解しない
官能基を有する重合体が、紫外線照射されること
により、重合体自身現像液に溶解する構造に変化
するか、あるいは第二成分と化学的に結合し現像
液に溶解する重合体に変化する重合体および／ま
たは組成物を、ジメチルホルムアミド、N-メチ
ルピロリドン等の溶剤に溶解し、スピンコーター、
ロールコーター、あるいはスクリーン印刷機等の

しうる基、nは1または2、mは0、1または2
であり、かつCOORとZは互いにオルト位または
ペリ位の関係にある。]

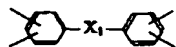
て示される繰返し単位を有する重合体、

(b) 1分子当り1個のメルカプト基と1個以上
のカルボキシル基またはスルホン酸基を有する化
合物(メルカプト酸)および

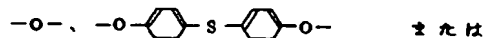
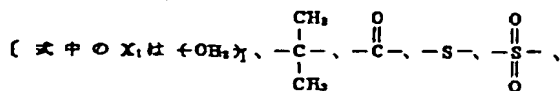
(c) 光重合開始剤

を含む組成物が挙げられる。

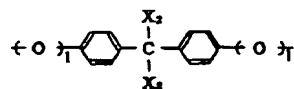
式[I]中において、Xは三または四価の炭素環
式基または複素環式基であつて、このようなXと
しては、例えばベンゼン環やナフタレン環、アン
トラセン環などの融合多環芳香環、ピリジン、チ
オフェンなどの複素環式基、および一般式[I₁]



[I₁]



または



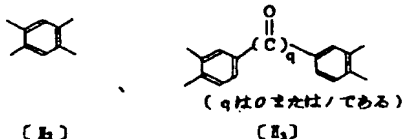
1 は 0 または 1、 X_2 は CH_3 、または CF_3 である。]

で示される基などが挙げられる。これらの中で炭素数6~14の芳香族炭化水素基や、 X_1 が $(CH_2)_n$

(1 は 0 または 1 である。)、 $\overset{\parallel}{-C-}$ 、 $\overset{\parallel}{-S-}$ 、 $-O-$

または $\begin{array}{c} | \\ -C- \\ | \\ CF_3 \end{array}$ である一般式 (I₁) で示される基が好

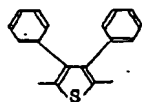
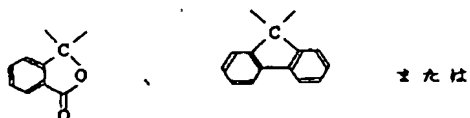
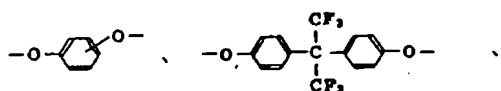
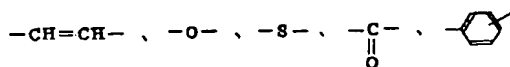
ましく、さらに式



で示されるものが好ましい。

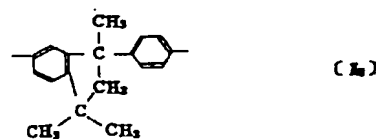
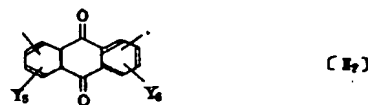
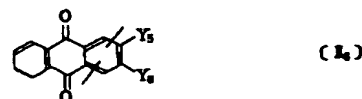
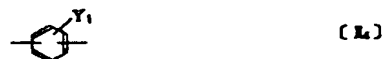
前記一般式〔I〕におけるYは、二、三または四個の炭素環式基または複素環式基であつて、このやうなものとしては、例えばナフタレン、アントラセンなどに由来する炭素数10~18の二価の芳

[式中の Y_1 は H 、 CH_3 、 $(CH_3)_2CH$ 、 OCH_3 、 $COOH$ 、ヘロゲン原子または SO_3H 、 Y_2 は $(CH_2)_p$ (ただし、 p は 0 または 1 である)、 $-SO_2-$ 、 $-\overset{\overset{CH_3}{|}}{C}-$ 、 $-\overset{\underset{CH_3}{|}}{C}-$ 、


$$Y_2 \neq 1 \text{ 或 } Y_1 \neq H, CH_3, C_2H_5, OCH_3,$$

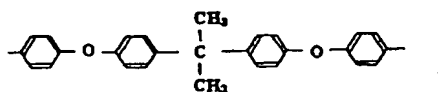
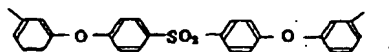
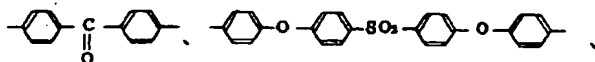
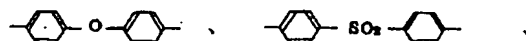
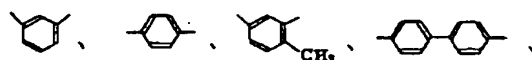
ハロゲン原子、 COOH 、 SO_2H または NO_2 、 Y_2 および Y_3 は H 、 CN 、ハロゲン原子、 CH_3 、 OCH_3 、 SO_2H または OH である。]

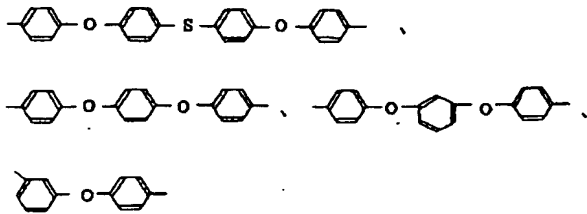
香族炭化水素環、ピリジン、イミダゾールなどに
由来する複素環式基および式



で示される基などが挙げられる。これらの中で炭素数 10~14 の二価の芳香族炭化水素環や、 Y_2 が $-(CH_2)_p$ (ただし、 p は 0 または 1)、 $-C(=O)-$ 、

-SO₂-, -O- または -S- で、かつ Y₃ および Y₄ がとも
に水素原子である式 (I₃) で示される基が好まし
く、さらに式

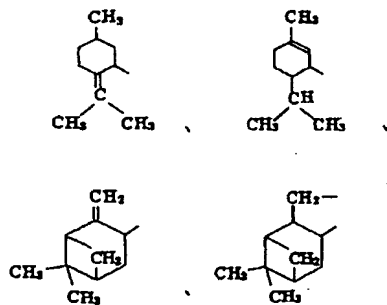




で示される基が好ましい。

・前記一般式〔I〕におけるWは、熱処理によりROH（Rは前記と同じ意味をもつ）を脱離せしめるに際し、-COORのカルボニル基と反応して環を形成しうる基であつて、このようなものとしては特に -C(=O)-NH_2 が好適である。また、nとしては2が好ましい。

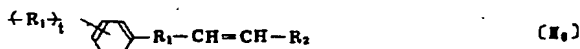
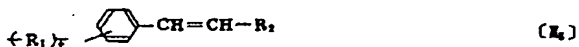
さらに、前記一般式〔I〕におけるRは、炭素-炭素二重結合を有する基であつて、このようなものとしては、例えば、



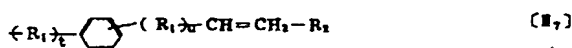
〔E₁〕

で示される脂環式炭化水素基、

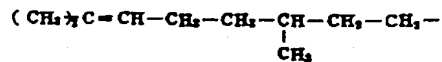
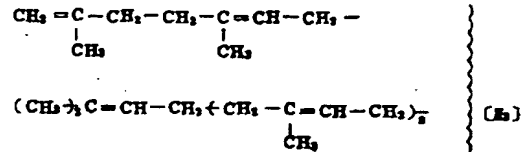
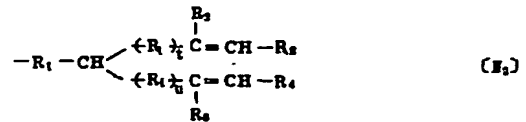
一般式



〔式中のR₁、R₂およびR₃は前記と同じ意味をもつ〕

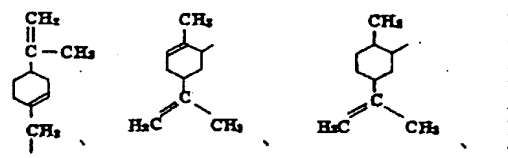


〔式中のR₁、R₂、R₃およびnは前記と同じ意味をもつ〕



〔式中のR₁は炭素数1～2の二価の炭化水素基、R₂およびR₃は水素原子または炭素数1～8の炭化水素基、R₄およびR₅は水素原子またはメチル基、nは1～6の整数、mおよびpは0または1である。〕

で示される脂肪族炭化水素基、式



で示される芳香族炭化水素基、

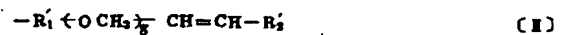
一般式



〔式中のR₁、R₂およびR₃は前記と同じ意味をもつ〕

で示される炭素-炭素二重結合とエーテル結合または、二重結合と共役したエステル結合を有する基等が挙げられる。

これらの中で、一般式



〔式中のR₁は炭素数1～8の二価の炭化水素基、R₂は水素原子または炭素数1～6のアルキル基であり、nは0または1〕

で示される基が好ましく、さらに好ましくは、アリル基およびγ-アリロキシエチル基である。

(a)成分として用いる重合体の製造方法は、一般式



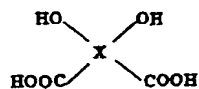
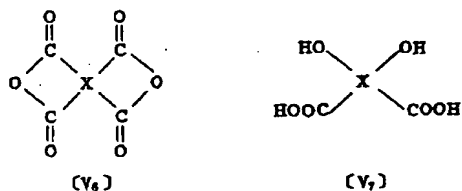
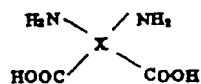
で示される化合物と、一般式



で示される化合物とを重縮合または重付加することにより得られる。前記一般式(V)における Z_1 の例としては、 $-\text{COOH}(V_1)$ 、 $-\text{COCl}(V_2)$ 、 $-\text{NCO}(V_3)$ 、 $-\text{NH}_2(V_4)$ 、 $-\text{OH}(V_5)$ があり、それぞれに対応する一般式(V)の略号を()内に示す。また一般式(V)における Z_2 の例としては、 $-\text{COCl}(V_1)$ 、 $-\text{COOH}(V_2)$ 、 $-\text{NCO}(V_3)$ 、 $-\text{NH}_2(V_4)$ があり、それぞれに対応する一般式(V)の略号を()内に示す。なお、X、R、YおよびWは前記と同じ意味をもつ。

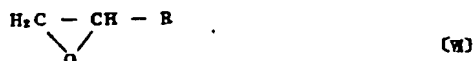
前記の一般式(V)で示される化合物と一般式(V)で示される化合物との重縮合または重付加反応により、 $-Z_1$ と Z_2- とが反応して結合鎖Zが形成する。この際の Z_1 と Z_2 との好ましい組み合わせ、生成するZの種類および得られた重合体を加熱処理した時に生成する環構造名をまとめて第1表に示す。

も製造することができる。すなわち、一般式

(V₇)(V₈)

[式中のXは前記と同じ意味をもつ]

で示される化合物を前記一般式(V₆)または(V₇)で示される化合物と反応させて得られた生成物のカルボキシル基を、一般式



[式中のRは前記と同じ意味をもつ]

で示されるエポキシ化合物と反応させることにより、該重合体を得られる。この反応における好ま

第1表

番号	Z_1	Z_2	Z	* / 環構造
/	V_1	V_4	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C}-\text{NH}- \end{array}$	IM
2	V_2	V_4	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C}-\text{NH}- \end{array}$	IM
3	V_3	V_3	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C}-\text{NH}- \end{array}$	IM
4	V_3	V_4	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{NH}-\text{C}- \end{array}$	
5	V_4	V_3	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{NH}-\text{C}-\text{NH}- \end{array}$	QD
6	V_4	V_1	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{NH}-\text{C}- \end{array}$	
7	V_5	V_3	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{O}-\text{C}-\text{NH}- \end{array}$	OD

[注] * / 環構造

IM: イミド環

QD: キナゾリンジオン環

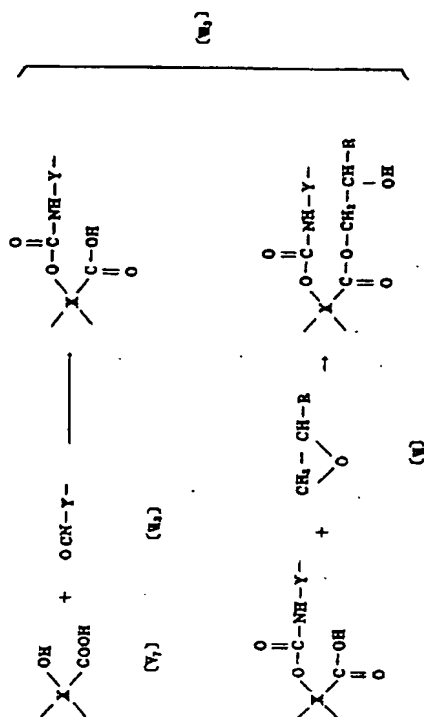
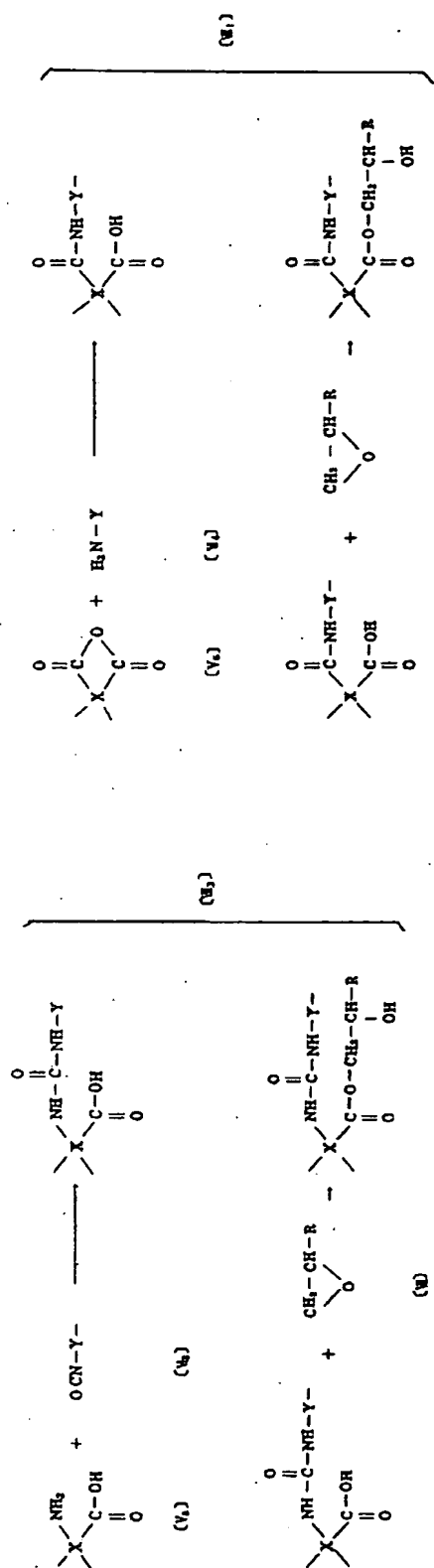
OD: オキサジンジオン環

なお、第1表における番号/および2の組合わせで、Wが CONH_2 の場合は、加熱処理によりイソインドロキナゾリンジオン環が形成され、この構造のものは特に高い耐熱性を示すので好ましい。

また、(4)成分の重合体は次に示す方法によつて

しい組合わせと反応式を式(V₆)、(V₇)および(V₈)に示す。

(以下余白)



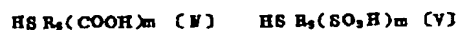
前記の一般式〔V₁〕で示される化合物は、例えば一般式〔V₂〕で示される酸無水物を ROH (R は前記と同じ意味をもつ) で開環させて得られる。

該酸無水物〔V₂〕としては、例えば無水ピロメリット酸、3,3',4,4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、3,3',4,4'-ジフェニルエーテルテトラカルボン酸二無水物、3,3',4,4'-ジフェニルスルホンテトラカルボン酸二無水物、2,2,6,6'-ナフタレンテトラカルボン酸無水物、チオフェン-2,2',3,3'-テトラカルボン酸無水物、2,2'-ビス-(3,4'-ビスカルボキシフェニル)プロパン無水物等が挙げられ、アルコール ROH としては例えばアリルアルコール、クロチルアルコール、グリニオール、ネロール、シトロネロール、ベリリルアルコール、ヒドロキシメチルステレン等が挙げられる。これらの酸無水物〔V₂〕をアルコール ROH と反応させるに際して、ピリジン、ジメチルアミノピリジン等を添加することにより反応が加速される。

前記の第1表における番号1および2の組合せは好ましい実施態様の1例であり、この組合せで用いられる一般式(IV)で示されるジアミンとしては、例えば、4,4'-ジアミノジフェニルエーテル、4,4'-ジアミノビスフェニル、2,2'-ジアミノトルエン、4,4'-ジアミノベンゾフェノン、4,4'-ジアミノジフェニルスルホン、フェニルイソチアミン、4,4'-ジアミノジフェニルメタン、p-フェニレンジアミン、m-フェニレンジアミン、1,5-ジアミノナフタレン、3,3'-ジメチル-4,4'-ジアミノビスフェニル、3,3'-ジメチル-4,4'-ジアミノビスフェニル、o-トルイジンスルホン、2,2'-ビス(4-アミノフェノキシフェニル)プロパン、ビス(4-アミノフェノキシフェニル)スルホン、ビス(4-アミノフェノキシフェニル)スルフィド、1,4-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン、1,3-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン、3,3'-ジアミノジフェニルエーテル、9,9'-ビス(4-アミノフェニル)アントラセン-(10)、9,9'-ビス(4-アミノ

フェニル)フルオレン、3,3'-ジアミノジフェニルスルホン、4,4'-ジ-(3-アミノフェノキシ)ジフェニルスルホン、4,4'-ジアミノベンズアニリド、3,3'-ジアミノジフェニルエーテル、4,4'-[1,3-フェニレンビス(1-メチルエチリデン)]、4,4'-[1,4-フェニレンビス(1-メチルエチリデン)]、4,4'-[m-フェニレンジイソプロピリデン]ビス(m-トルイジン)、4,4'-[p-フェニレンジイソプロピリデン]ビス(m-トルイジン)等が挙げられる。

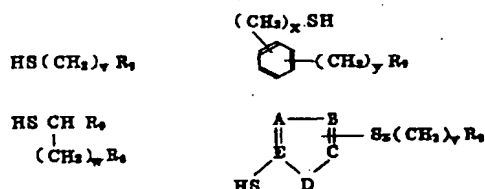
本発明において使用するボジ型感光性重合体組成物の(c)成分として用いるメルカプト化合物は、一般式



で例示できる。ただし、mは1以上の整数であり、R₂は「反応性」不飽和炭素炭素結合基を含まず、窒素または酸素原子を含んでもよい(m+1)個の炭化水素基である。ここで「反応性」不飽和炭素炭素結合基という語は、適当な条件下でメルカプト基と反応して、チオエーテル結合($\text{—}\overset{\text{C}}{\text{—}}\text{S—}\overset{\text{C}}{\text{—}}$)

を生じる基を意味する。

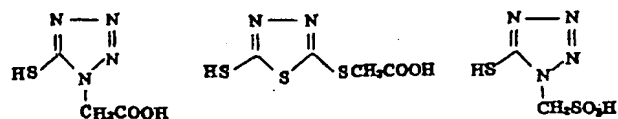
メルカプト酸(IV)および(V)は、次の一般式で示される。



[式中のx、yは1以上の整数、zは0または1以上の整数、sは0または1、R₂は水素原子またはカルボキシ基、A、B、C、D、Eは炭素原子または窒素原子、または酸素原子、R₂はカルボキシ基またはスルホン基である。]

本発明に適切なメルカプト酸としては、3-メルカプトプロピオン酸、チオグリコール酸、2-メルカプトプロピオン酸、チオリンゴ酸、1,2-メルカプトトリデカン酸、チオサリチル酸、1-カルボキシメチル-5-メルカプト-1,2,3,4-テトラゾール、1-スルホキシメチル-5-メルカプト-1,2,3,4-テトラゾール、2-カルボキシ

メチルチオ-5-メルカプトチアジアゾール等が挙げられるが、これらに限定されるわけではない。好ましい特定のメルカプト酸の例は、チオリンゴ酸である。これらのメルカプト酸は、感光重合体に対して0.1~20%添加され、好ましくは5~15%添加される。また、これらのメルカプト酸は単独で使用されるだけでなく、何種類かの組合わせても用いることができる。



また、本発明で使用するボジ型感光性重合体組成物の(c)成分として用いられる光重合開始剤は、ベンゾフェノン、アセトフェノン、アセナフテン-キノン、メチルエチルケトン、ペレロフェノン、ヘキサフェノン、γ-フェニルプロピオン、p-モルホリノプロピオフェノン、ジベンゾスベロン、4-モルホリノベンゾフェノン、4'-モルホリノチオキベンゾイン、p-ジフェチルベン

ゼン、4-アミノベンゾフェノン、6-メトキシアセトフェノン、ベンズアルデヒド、 α -テトラロン、7-アセチルフェナントレン、2-アセチルフェナントレン、10-チオキサントノン、3-アセチルフェナントレン、3-アセチルインドール、7-フルオレン、1-インダノン、1,3,5-トリアセチルベンゼン、チオキサントン-7-オン、キサンテン-7-オン、7-H-ベンズ[de]アントラセン-7-オン、1-ナフトアルデヒド、フルオレン-7-オン、1-アセトナフトン、2-アセトナフトン、2,3-ブテンジオン、ミヒラーズケトン、ベンジル、芳香族オキシム類および1-フェニル-2-メルカプト-1H-テトラゾール等が含まれるが、これらに限定されるわけではない。

これらのポジ型感光性重合体を用いた場合、使用する現像液として無機アルカリである水酸化ナトリウム、メタケイ酸ナトリウム、リン酸ナトリウム等の水溶液や有機アルカリであるテトラメチルアンモニウムハイドロキサイド、コリン等の水

あるいはプラズマエッチング等により粗面化し、該層表面およびバイアホール用穴内のぬれ性・接着性を改善し、全面に有機酸銀塩等を用いて活性化処理を施し、全面に無電解銅メッキを行ない導体層を形成する。

次にフォトレジストを用い配線パターン以外の部分をマスクし、電気メッキにより銅配線パターンおよびバイアホール内部のメッキを行なう。次にフォトレジストを剥離し、過硫酸アンモニウム水溶液でクイックエッチングし、配線部以外の不要な無電解メッキ部を除去する。この方法における無電解メッキ法に代えてスパッタリングや蒸着により配線パターンを形成する方法もある。

この絶縁層形成と配線層形成を繰り返すことにより複数層の配線層をもつ多層配線板を製造することができる。

以上説明した如く、本発明の製造方法は、あらかじめ導体パターンを形成した後重合体を形成するために各層が平坦な層となる。特に、本発明の絶縁層形成に使用する重合体は、高濃度樹脂溶

液等が挙げられる。またこれらは、水溶液だけでなくエタノール、イソプロパノール、N,N-ジメチルホルムアミド、アセトン、ジメチルスルホキシド等、水と混合しうる有機溶媒と水との混合溶液としても用いられる。また、現像液の他の例としては、アンモニア水やナトリウムメトキシイドのメタノール溶液等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

また、アルカリ金属は特性に悪影響を与える場合があり、現像液としては有機アルカリ系の方が好ましい。さらに、現像直後にリンス液として希硫酸や酢酸等の酸を用い中和処理することが好ましい。

本発明でいう配線層形成工程とは、メッキ法、スパッタリング法、蒸着法等により絶縁層表面に銅、クロム等の配線パターンを形成し、同時にバイアホール部を導体化し、下層の導体パターンと電気的に接続する工程である。さらに詳しく述べると、例えばメッキ法による配線層形成方法の場合の支持基板または絶縁層を、液体コーニングあ

液にしても粘度が低くおさえられるために、塗膜形成性が優れ、かつ平坦化に大きく寄与するとともに厚い絶縁層が一度の塗布操作で形成できる特長を有し、LSIの部品実装が容易になるばかりでなく、絶縁抵抗、接続信頼性に優れた基板を提供することができる。

また、上部導体パターンと下部導体パターンを接続するためのバイアホール導通体の形成においてフォトレジストを使用せずに直接絶縁層をフォトリソで形成するために非常に微細な加工が可能となり、プロセスが簡略化されコストダウンを図ることができる。

さらに、絶縁層に形成されたバイアホール部の導体が、電気的接続の目的を果たすだけでなく、実装されたLSI等の部品から発生する熱の導体としての効果があり、除熱設計も本発明の多層配線板において可能となる。

次に、本発明の多層配線板の製造工程の概要を断面図を用いて模式的に示す。

第1図(a)~(j)は、各工程での具体例を示した断

面図である。(a)は支持基板に第一層配線層を形成した断面図であり、1は支持基板、2は第一層配線パターンである。(b)~(d)はバイアホールを有する絶縁層形成工程を示す断面図であり、(b)は第一層配線層の表面に、感光性重合体3を塗布し、乾燥した断面を示す。(c)はフォトマスク4を介し、超高圧水銀灯により紫外線を照射し感光性重合体3を硬化させる工程を示したものである。5は硬化層を示す。(d)はN-メチルピロリドンとイソプロピルアルコールからなる現像液で未硬化部を除去しパターンニングした後、熱処理により耐熱性を付与する工程である。6は熱処理により硬化した部分、7はバイアホール用穴を示す。

(e)~(j)は、配線パターンおよびバイアホール導通部を形成する工程を示したものである。8は無電解メッキまたはスパッタリング法によるメッキ活性層を示し、9はメッキマスク用フォトレジスト、10は紫外線で硬化したメッキマスク、11は電気メッキによる導体層を示す。

ンにより生成した沈殿を分離した。この沈殿を、186mlのTHFに溶かし、かきまぜている1.5gのイオン交換水に滴下した。生成した沈殿を濾過、風乾後、真空乾燥した。この生成物をB-1とする。

このB-1を2.5g、メルカプト酸としてテオリンゴ酸3.25gおよびミヒラーズケトン3.0gを40mlのN-メチルピロリドンに溶解し、ポリマー溶液C-1を調製した。

参考例2

参考例1において3,3'-4,4'-ベンゾフェノンナトラカルボン酸二無水物の代わりに、無水ピロリクト酸3.39gを用いる以外は同様の方法で反応を行なった。得られた生成物をA-2とする。

1.6容のセパラブルフラスコに、C-1 3.34g、γ-ブチロラクトン 330ml およびピリジン 52.5mlを加え、室温で30分間かきまぜて均一な溶液とした。この溶液に氷/塩酸剤による冷却下、塩化テオニル 2.38gを加えて内温0~3℃の範囲で30分間かきまぜた。さらに塩酸剤浴を外して室温で1時間

【実施例】

次に実施例を示す。

参考例1

かきまぜ機、乾燥管を付けた還流冷却器、温度計を備えた四つ口フラスコに、アリルアルコール 34.9gと3,3'-4,4'-ベンゾフェノンナトラカルボン酸二無水物 300gを加え、油浴中で100℃で3時間かきまぜた。放冷の後、反応混合物からエバポレーターによりアリルアルコールを留去し、真空乾燥して67.4gの固体を得た。この生成物をA-1とする。

200ml容のセパラブルフラスコに、A-1 22.2g、γ-ブチロラクトン 71.4ml、ピリジン 2.1mlおよび4,4'-ジ(3-アミノジフェニル)エーテル 8.9gを加え、室温で30分間かきまぜて均一な溶液とした。この溶液に氷/水による冷却下、ジシクロヘキシルカルボジイミド 20.6gを加え、3時間かきまぜた後、エタノール 5mlを加え、さらに1時間かきまぜた。反応混合物を濾過し濾液を攪拌している2gのメタノールに滴下し、デカンテーション

半かきまぜたのち、4,4'-ジ(3-アミノジフェニル)ジフェニルスルホン(以下3-BAPSと略す) 34.6gとγ-ブチロラクトン 17.5mlとからなる溶液を加えたところ、内温は30℃まで上昇した。このまま2時間攪拌した後、エタノール 10mlを加え16時間静置した。反応混合物を激しくかきまぜている4.6gのイオン交換水にゆつくり滴下して生成した沈殿を濾過し、さらに5.6gのイオン交換水で5回洗浄したのち、真空乾燥を行なった。この生成物をB-2とする。

得られたB-2を2.5g、3-メルカプトプロピオン酸 3.75g、ベンジル 1.0g、ミヒラーズケトン 1.0gを、N-メチルピロリドン 1.5mlおよびシクロペンタン 1.5mlの混合溶液に溶かし、ポリマー溶液C-2を得た。

実施例1

50mm角、厚さ1mmのセラミック基板を脱脂・洗浄後、スパッタリング装置(日電アネルバ製、SPF-430H)により1000ÅのCr、および2500ÅのCuを付着させる。その後、メッキレジストのため

のフォトレジスト(マイタロポジフトTF-20, シブレー社製)を $6\mu\text{m}$ 厚さにパターンニングした。つづいて硫酸銅メッキ浴に入れ、電流密度 $50\text{mA}/\text{cm}^2$ で銅メッキを行ない、厚さ $5\mu\text{m}$ 、ライン幅 $50\mu\text{m}$ 、ランド径 $100\mu\text{m}$ 、ランド間 $500\mu\text{m}$ の銅パターンを得た。メッキレジストを専用リムーバーで除去したのち、過硫酸アンモニウム水溶液および硝酸セリウム水溶液で不要のCuおよびCr層をクイックエッチングした。得られた第一層配線基板に参考例1で調製したポリマー溶液C-1を、スピンコーターを用いて 1000rpm / 5秒の回転で成膜したのち、70℃の熱風乾燥機を用いて40分乾燥した。次いで、これに $7.5\mu\text{m}\phi$ の白丸が $500\mu\text{m}$ 格子間隔についているポジ用フォトマスクを密着させ250Wの超高圧水銀灯を有したマスクアライナー(露光機)を用いて5分間露光した。露光後、浸漬法により0.5%水酸化ナトリウムの水/イソプロピルアルコール等量溶液で5分間現像を行ない、引き続いて3%希硫酸を用いてリンスを行ない、水洗し、 N_2 ブローを行ない乾燥した。その後400℃で2時

間 N_2 雰囲気中のオープンで熱処理した。

得られた絶縁膜の厚さを測定したところ $1.5\mu\text{m}$ であった。

次に、該層表面およびバイアホール内を液体ホーニング($2\text{kg}/\text{cm}^2$)で洗浄・粗面化した。次に、これに無電解メッキのための前処理(室町化学製、MK-200およびMK-330を使用)を行なったのち無電解メッキ(室町化学製、MK-450)に浸漬し、無電解メッキした。次に、第一層配線パターンと同様の方法で電気メッキ法により $5\mu\text{m}$ 厚さの第二層配線パターンを形成させた。

同様にして絶縁層形成と配線パターン形成を繰り返して、配線層が4層からなる多層配線板を製造した。このバイアホールを500穴有する多層配線板を420℃の乾熱放置60分、23℃の室温放置60分のヒートショックテストを100回行なったのち、バイアホール接続信頼性評価を行なったところ、断線等の異常はなかった。

実施例2

ポリマー溶液C-2を用い、バイアホール径が

$30\mu\text{m}$ (マスク寸法)の5層配線板を製造した。

この多層配線板を切断し、バイアホール部の断面を樹脂包埋法により観察した結果、 $20\pm 5\mu\text{m}$ 径のバイアホールが約75°のテーパ角で形成されていることがわかった。

〔発明の効果〕

本発明の絶縁層をポジ型感光性樹脂で形成する方法は、バイアホール部を微細加工でき、かつ、その形状を急峻に形成できる特徴を有しており、各層が平坦化され接続信頼性に優れた多層配線板を製造することができる。

4. 図面の簡単な説明

第1図(a)~(j)は、本発明の多層配線板製造の具体例を工程順に示した模式的断面図である。

図において、

- 1…支持基板
- 2…第一層配線パターン
- 3…感光性重合体層
- 4…ポジ型フォトマスク
- 5…紫外線照射により硬化した部分
- 6…熱処理により硬化した絶縁層
- 7…バイアホール用穴

8…無電解メッキまたはスパッタリング法による

メッキ活性層

9…メッキマスク用フォトレジスト

10…紫外線で硬化したメッキマスク

11…電気メッキによる導体層

特許出願人 旭化成工業株式会社

代理人 弁護士 星 野 透

第 1 図

